

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭62-12093

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)1月21日

H 05 B 33/18

7254-3K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 薄膜発光素子

⑯ 特 願 昭60-151706

⑰ 出 願 昭60(1985)7月9日

⑱ 発 明 者	田 中	康 一	大阪市阿倍野区長池町22番22号	シャープ株式会社内
⑱ 発 明 者	三 上	明 義	大阪市阿倍野区長池町22番22号	シャープ株式会社内
⑱ 発 明 者	小 倉	隆	大阪市阿倍野区長池町22番22号	シャープ株式会社内
⑱ 発 明 者	谷 口	浩 司	大阪市阿倍野区長池町22番22号	シャープ株式会社内
⑱ 発 明 者	吉 田	勝	大阪市阿倍野区長池町22番22号	シャープ株式会社内
⑲ 出 願 人	シャープ株式会社		大阪市阿倍野区長池町22番22号	
⑳ 代 理 人	弁理士 杉山 毅至		外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜発光素子

2. 特許請求の範囲

1. 印加電界にตอบสนองしてEL発光する発光層を対向する1対の電極間に介在させてなる薄膜発光素子において、前記発光層の母材として硫化カルシウムを用い、該母材中に発光センターとして添加するEuの濃度を0.05～0.8 at%の範囲に制御したことを特徴とする薄膜発光素子。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は電界の印加にตอบสนองしてEL(エレクトロ・ルミネッセンス)発光を呈する薄膜発光素子に関し、特に硫化カルシウム(CaS)から成る発光層中のEu濃度を制御することによって、発光輝度を改善した赤色EL発光素子に関するものである。

<従来技術>

活性物質をドーブした硫化亜鉛(ZnS)から成

る発光層に交流電界を印加することにより高輝度のEL発光を得る技術が開発されて以来、EL発光に関する数多くの研究が行なわれ、発光センターとしてMnから成る活性物質を添加したZnS、ZnSe等の発光層を両面方向より絶縁層で挟持しさらにその両側を少なくとも一方が透明な1対の電極でサンドイッチした、いわゆる二重絶縁構造の薄膜発光素子は、その高輝度・長寿命特性を活用して軽量薄型のELディスプレイパネルとして商品化されるに至っている。また、発光層に添加するMn量を制御することにより、発光輝度-印加電圧特性に安定なヒステリシス(メモリー効果)を持たせることが可能なことから、多目的入出力装置の端末として応用研究が推進されている。

<発明が解決しようとする問題点>

しかしながら、前述の薄膜発光素子は発光センターとして添加されたMn固有のオレンジ色(ピーク波長585nm)の発光しか得られないため実用面での制約が多い。このため、薄膜発光素子としては発光色の多色化を実現し、マルチカラー

表示を基礎として市場を拡大することが強く望まれているのが現状である。多色化を図る手段としてはZnS発光層母体に添加する発光センターとしてはMnの代わりに希土類フッ化物を用いたルモセン(LUMOCEN)(D.Kahng, Appl. Phys. Lett., vol. 13, pp. 210-212, 1968)素子が提案されており、赤色発光センター用活性物質としてフッ化サマリウム( $\text{SmF}_3$ )、フッ化ユーロビウム( $\text{EuF}_3$ )が検討されている。しかし希土類イオンは一般にイオン半径が大きく( $\sim 1.0 \text{ \AA}$ 以上)、また3価のイオン( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ )となるため、ZnS母体に添加した場合、イオン半径( $\text{Zn}^{2+}$ のイオン半径は $0.75 \text{ \AA}$ )および価電子数(Znは2価のイオン)の違いによりZnの格子点に置換され難く、また置換されたとしてもZnS母体の結晶性を悪化させる。このため発光に関与する伝導電子の走行が防げられ、発光効率の低下や素子の発熱等が生じる。そこで希土類のイオン半径とほぼ等しいイオン半径( $1.000 \text{ \AA}$ )をもつCaの化合物である硫化カルシウム( $\text{CaS}$ )

$\sim 2.0 \text{ mol\%}$ )のEu化合物たとえばEuS,  $\text{EuCl}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 等を添加したCaSを加圧成型したペレットを蒸発源とする電子ビーム蒸着法によりCaS:Eu発光層4が形成されている。発光層4の上には、第1絶縁層3と同様の材料からなる第2絶縁層5が積層され、発光層4の両生面を絶縁層3, 5で被覆した二重絶縁構造が構成される。更に、その上にAl等からなる背面電極6が蒸着形成されている。透明電極2と背面電極6は交流電源に接続され、発光素子が駆動される。

第2図は、第1図に示す赤色EL発光素子のCaS発光層4中のEu濃度と飽和発光輝度Bsの関係を示す特性図である。同図より、発光層4中のEu濃度の増加に伴い、Bsが増加する領域と減少する領域が存在する。一般に、薄膜発光素子における励起機構はホットエレクトロンが直接発光センターを励起する直接衝突励起が支配的であるとされている。このため発光層中の発光センターの数と発光輝度の間には強い相関があると考えられる。第2図において、Eu濃度の増加に伴

を母体材料に用いた薄膜発光素子の研究が行なわれ始めた。これは例えばAppl. Phys. Lett., vol. 45, pp. 960-961, 1984等により大要が説明されているが、実際のところは十分な発光輝度を達成する迄には至っていない。

#### <問題を解決するための手段>

本発明は上述の問題点に鑑みてなされたものでCaS発光層母材に添加する活性物質のEu濃度を $0.05 \sim 0.8 \text{ atm\%}$ の範囲に制御した発光層を用いることにより、高輝度で安定に発光する赤色発光EL素子を得たものである。

#### <実施例>

第1図は本発明の一実施例を示す赤色EL発光素子の構成図である。ガラス基板1上に $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ 等の透明電極2、さらにその上に積層して $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 等からなる第1絶縁層3がスパッタ法あるいは電子ビーム蒸着法等により重畳形成されている。第1絶縁層3の上には膜中のEu濃度が $0.05 \sim 0.8 \text{ atm\%}$ の範囲になるように適量濃度( $0.01$

い飽和発光輝度Bsが増加する領域は、Eu濃度の増加により発光センター数が増大し、ホットエレクトロンとの衝突による発光量が増加するため生じる。さらにEu濃度を増加させると、最も効率よく発光センターが励起され発光する最適濃度範囲が存在する。最適濃度以上にEu濃度が增大すると発光センター相互間の距離が短くなるため、発光センター間で励起エネルギーを非発光過程で消費する確率(非輻射遷移確率)が増大し、急激なBsの減少が生じる。

CaS発光層4中に発光センターとしてEuを添加する場合の発光層4中での最適濃度については不明であったが、第2図より発光層4中のEu濃度を $0.05 \sim 0.8 \text{ atm\%}$ の範囲望ましくは、 $0.08 \sim 0.5 \text{ atm\%}$ の範囲に制御することにより実用的に十分な発光輝度を有する赤色EL発光素子が得られる。CaS発光層4中へ添加されるEuの濃度制御は、蒸着用ターゲットとなる焼結ペレットをEuの添加されたCaSで形成し、この焼結ペレット中のEu濃度を適正值に制御設定

した後、電子ビーム蒸着することにより所定のEu濃度値が得られる。

第3図は第2図のA点(0.08atm%)およびB点(0.5atm%)のEu濃度で作製した赤色EL発光素子について、発光色のCIE色度図上の位置を表わしている。Eu濃度が0.08atm%から0.5atm%に増加するに伴って色度はA点からB点へ移動する。CaS発光層4中におけるEuの発光は $\text{Eu}^{2+}$ イオンの ${}^7\text{F}(4f^65d) \rightarrow {}^8\text{S}_{1/2}(4f^7)$ のd-f許容遷移によるため、発光センターは周囲の結晶場の影響を強く受ける。このため発光層4中のEu濃度が変わると発光センター相互間の距離が変化し、同時にCaS母材の結晶場の状態も変るため、発光色が変化するとと思われる。よってEu濃度を制御することにより、色度図上のA点からB点の間で任意の発光色を有する赤色EL発光素子を同時に実現することができる。尚、本実施例では、CaS発光層4を電子ビーム蒸着法により作製したが、他の成膜方法例えばスパッター法、CVD法、ALE(電子層エピタキ

シャル)法、MBE(分子線エピタキシャル)法等を用いてもよい。

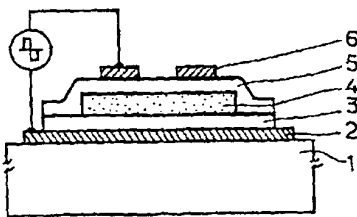
#### <発明の効果>

以上詳説した如く、本発明は発光層母材に硫化カルシウム(CaS)を用い、発光層中に発光センターとして添加するEuの濃度を0.05～0.8atm%の範囲に制御することにより、高輝度で安定に発光する赤色EL発光素子を得ることができ、フルカラーELパネルの実用化に大きく貢献することができる。

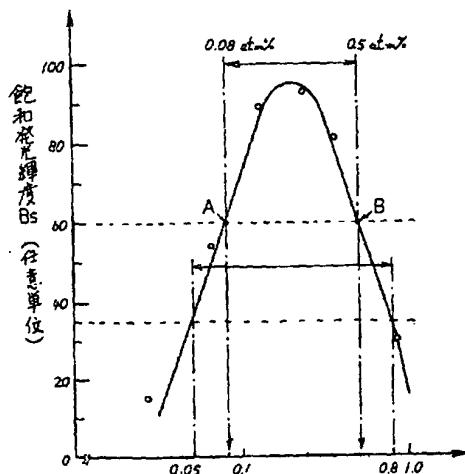
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例を示す赤色EL発光素子の構成図である。第2図は第1図に示す赤色EL発光素子の発光層中のEu濃度と飽和発光輝度Bsの関係を示す特性図である。第3図は第1図に示す赤色EL発光素子の発光色の位置を表わすCIE色度図である。

1…ガラス基板、2…透明電極、3…第1絶縁層、4…発光層、5…第2絶縁層、6…背面電極  
代理人 弁理士 福 士 愛 彦(他2名)

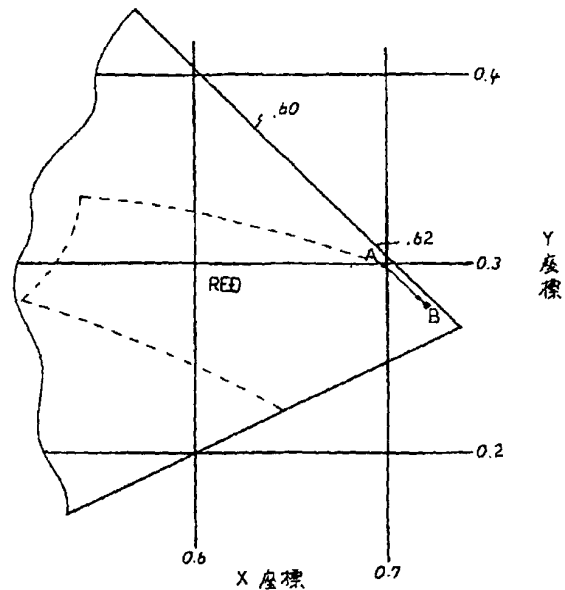


第1図



第2図

CaS発光層中のEu濃度(atm%)



CIE 色度図

第3図

平成 1. 4. 12 発行

## 手 続 補 正 書



昭和 63 年 12 月 23 日

特許庁長官殿

(特許庁

殿)

## 1. 事 件 の 表 示

特願昭 60-151706

## 2. 発 明 の 名 称

薄膜発光素子

## 3. 補 正 を する 者

事件との関係 特許出願人

住 所 ㊞545 大阪市阿倍野区長池町22番22号

名 称 (504) シャープ株式会社

代表者 辻 晴 雄

## 4. 代 理 人

住 所 ㊞545 大阪市阿倍野区長池町22番22号

シャープ株式会社内

氏 名 (7223) 弁理士 杉 山 毅

連絡先 電話 (03) 280-1161 東京支社特許管理センター

## 5. 補正命令の日付 (拒絶理由通知発送の日付)

自 発

## 6. 補 正 の 対 象

明細書中、発明の詳細な説明の欄



## 特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 60 年特許願第 151706 号 (特開 昭  
62-12093 号, 昭和 62 年 1 月 21 日  
発行 公開特許公報 62-121 号掲載) につ  
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ  
たので下記のとおり掲載する。 7 ( 1 )

Int. Cl. '1	識別記号	庁内整理番号
H05B 33/18		8112-3K

## 7. 補 正 の 内 容

明細書の所定個処を下表の通り補正する。

處	補正個処		誤	正
	頁	行		
1	2	5	両面方向	両面側
2	3	10	A°	λ
3	同上	13	A°	λ
4	同上	19	1、000 A°	1、0 λ
5	4	19	En	Eu
6	5	6	両主面	両面

以 上